PART FOR VEHICLE JP4266938 Patent Number: Publication date: 1992-09-22 Inventor(s): SOGA SANEMORI; others: 02 MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD Applicant(s):: **Requested Patent: JP4266938** Application Number: JP19910049082 19910220 Priority Number(s): IPC Classification: C08J7/04; B32B7/00; C08J7/00 **EC** Classification: Equivalents: JP2046574C, JP7086147B Abstract PURPOSE: To obtain a part for vehicle having excellent stain-proofing property from an inexpensive plastic molded article while utilizing the characteristic features of a plastic material such as mechanical strength by forming a chemically adsorbed film containing fluoroalkyl group on the surface of a plastic molded article through siloxane bond. CONSTITUTION:A plastic molded article is immersed in e.g. a cyclohexane solution of heptadecafluorodecyl trichlorosilane in nitrogen atmosphere at room temperature, the unreacted heptadecafluorodecyl trichlorosilane is washed off with cyclohexane and the article is washed with pure water to form a chemically adsorbed monomolecular film on the surface of the plastic molded article through siloxane bond containing fluoroalkyl group. When the plastics has few active groups on the surface such as an ABS resin, the article is subjected to an oxygen plasma treatment in a UV dry stripper to oxidize the surface. Data supplied from the esp@cenet database - 12

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

# 特開平4-266938

(43)公開日 平成4年(1992)9月22日

(51)IntCl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示簡所
C 0 8 J	7/04	M	7258-4F	•	
B 3 2 B	7/00		7188-4F		
C 0 8 J	7/00	Α	7258-4F		

## 審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁),

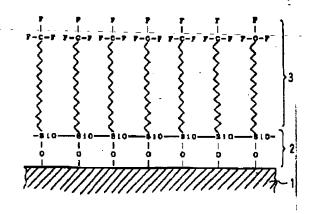
(21) 出顧番号	<b>特顧平3-49082</b>	(71)出顧人 000005821 松下電器産業株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)2月20日	大阪府門真市大字門真1006番地 (72)発明者 曽我 眞守 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
		産業株式会社内 (72)発明者 美濃 規央 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
	·	産業株式会社内 (72)発明者 小川 一文 大阪府門真市大字門真1008番地 松下電器
		産業株式会社内 (74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

# (54) 【発明の名称】 乗り物用部品

## (57)【要約】- - -

【目的】 プラスチック成形品基材表面にシロキサン結合を介してフッ化アルキル基を含有する化学吸着膜を設けることにより、防汚性に優れ、かつプラスチック基材の機械的強度などの特性をそのまま生きかすことができ、しかも安価なプラスチック成形品を用いた乗り物用部品とする。

【構成】 樹脂成形品を、たとえばヘブタデカフルオロデシルトリクロロシランのシクロヘキサン溶液に室温、窒素雰囲気下で浸漬し、未反応のヘブタデカフルオロデシルトリクロロシランをシクロヘキサンで洗浄し、しかる後純水で洗浄し、フッ化アルキル基を含むシロキサン結合を介した化学吸着単分子膜を樹脂成形品表面に形成する。ABS樹脂のように表面に活性基が少ない場合は、予めUVドライ・ストリッパー中で、酸素プラズマ処理して、表面を酸化処理しておく。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック製乗り物用部品であって、 プラスチック成形品基材表面にシロキサン結合を介して フッ化アルキル基を含有する化学吸着膜が設けられたプ ラスチック成形品を用いたことを特徴とする乗り物用部

【請求項2】 化学吸着膜が単分子膜である請求項1に 配載の乗り物用部品。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は乗り物用部品に用いられ るプラスチック成形品の表面改質に関する。とくに防汚 性に優れたプラスチック製乗り物用部品に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、乗り物用部品には成形性、機械特 性のすぐれたABS樹脂、塩化ビニル樹脂、メラミン樹 脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、AS樹脂、ナイロン (ポリアミド) 樹脂、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポ リエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーポネー 等が用いられている。一例を挙げると、プラスチック成 形品の中で、ABS樹脂は乗り物部品のランプカパー、 インストルメントパネル、オートパイのプロテクター に、セルロースプラスチックは自動車のマーク、ハンド ルに、FRP(鎌縄強化樹脂)は外板パンパー、エンジ ンカパーに、フェノール樹脂はプレーキに、ポリアセタ ールはワイパーギヤ、ガスパルプ、キャプレター部品 に、ポリアミドはラジエータファンに、ポリアリレート は方向指示レンズ、計器板レンズ、リレーハウジング に、ポリプチレンテレフタレートはリヤエンド、フロン 30 ねることがない。 トフェンダに、ポリアミノピスマレイミドはエンジン部 品、ギヤボックス、ホイール、サスペンジョンドライブ システムに、メタクリル樹脂はランプカパーレンズ、計 器板とカパー、センターマークに、ポリプロピレンはパ ンパーに、ポリフェニレンオキシドはラジエーターグリ ル、ホイールキャップに、ポリウレタンはパンパー、フ ェンダー、インストルメントパネル、ファンに、不飽和 ポリエステル樹脂はポディ、燃料タンク、ヒーターハウ ジング、計器板などに利用されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上配のプ ラスチック成形品は、たとえばポリテトラフロロエチレ ンなどのフッ素樹脂に比べて防汚性が劣るという課題が ある。また、フッ素樹脂は、防汚性には優れるものの、 機械特性があまり高くなく、かつ高価であるという課題 がある。

【0004】本発明は、従来の欠点に鑑みなされたもの で、防汚性に優れ、かつプラスチック基材の機械的強度 などの特性をそのまま生きかすことができ、しかも安価

ことを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】前配目的を達成するな め、本発明の乗り物用部品は、プラスチック製乗り物制 部品であって、プラスチック成形品基材表面にシロキサ ン結合を介してフッ化アルキル基を含有する化学吸着膜 が設けられたプラスチック成形品を用いたことを特徴と

【0006】前記構成においては、化学吸着膜は単分子 10 膜であることが好ましい。

[0007]

【作用】前記本発明の構成によれば、プラスチック成形 品基材表面にシロキサン結合を介してフッ化アルキル基 を含有する化学吸着膜が設けられているので、防汚性に 優れ、かつプラスチック基材の機械的強度などの特性を そのまま生きかすことができ、しかも安価なプラスチッ ク成形品を用いた乗り物用部品とすることができる。す なわち、前配化学吸着膜の表層にはフッ化アルキル基が 存在するから、防汚性に優れたものとなる。また、前記 ト樹脂、ポリアリレート樹脂などのプラスチック成形品 20 化学吸着膜の基部は、シロキサン結合を介して化学結合 して形成されているので、耐久性に優れた膜とすること ができ、表面を繰り返し洗浄しても前記化学吸着膜はプ ラスチック表面から容易には剥離しない。さらに、本発 明の化学吸着膜は、ナノメーター乃至オングストローム 単位の極薄い膜であるので、プラスチック基材の機械的 強度などの特性を損ねることがない。

> 【0008】また、化学吸着膜は単分子膜であるという 本発明の好ましい構成によれば、均一な厚さの薄い膜と することができるので、透明性に優れ、基材の美観を損

[0009]

【実施例】本発明の乗り物用部品は図1に示すように プラスチック1の表面にシロキサン結合2を介して、フ ッ化アルキル基を含有する単分子膜3が形成されたプラ スチック成形品を用いる。

【0010】本発明の自動車部品用いるプラスチック成 形品表面に設けられる化学吸着膜はフッ化アルキル基を 有するクロロシラン系界面活性剤を用いて形成すること が好ましい。

【0011】フッ化アルキル基を有するクロロシラン系 界面活性剤としては、例えばCF。(CF:), (CF 2) 2 SiCla, CFa CH2 O (CH2) 18 SiC 1a, CFa (CH2) 2 Si (CH2) 2 (CH2) 15 S 1 C 1s , F (C F 2) (CH2) 2 S 1 (CH 3)2 (CH2) 8 SiCl3, F (CF2) 8 (CH 2) 2 Si (CH3) 2 (CH2) 4 SiCl3, CF \* COO (CH: ) 1 E S I Cl: , CF: (CF: ) 5 (CH<sub>2</sub>) s SiCl<sub>2</sub> などのようなトリクロロシラン 系界面活性剤をはじめ、例えばCF。 (CF:), (C なプラスチック成形品を用いた乗り物用部品を提供する 50  $\mathrm{H_2}$ )。 $\mathrm{S}$   $\pm$   $\mathrm{C}$   $\mathrm{I}$   $\pm$   $\mathrm{C}$   $\mathrm{H}_2$  )。 $\mathrm{C}$   $\mathrm{F}_2$  ) $\mathrm{C}$   $\mathrm{F}_2$  )

7 (CH2) 2 SIC1 (C2 H5) 8-8, CF8 C H<sub>20</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>16</sub> S i C l<sub>a</sub> (CH<sub>2</sub>) <sub>8-a</sub>, CF<sub>3</sub> C H20 (CH2) 15 S I C l (C2 H5) 3-8, CF3 (CH<sub>2</sub>) 2 Si (CH<sub>3</sub>) 2 (CH<sub>2</sub>) 18 Si Cl<sub>3</sub> (CH<sub>8</sub>)<sub>2-1</sub>, F (CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (C H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> SiCl<sub>8</sub> (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>3-8</sub>, F (CF<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>) sicl (CHs) s-s, CFs COO (CHs) 15 S 1 C 1 (CH2) 3-1, CF3 (CF2) 5 (C H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> SiCl<sub>n</sub> (CH<sub>8</sub>)<sub>8-n</sub> (但し式中のnは何 れも1又は2) 等のような低級アルキル基置換のモノク ロロシラン系あるいはジクロロシラン系界面活性剤が挙 げられる。これらの中でも特にトリクロロシラン系界面 括性剤の親水性基と結合したクロロシリル結合以外のク ロロシリル結合が、隣合うクロロシラン基とシロキサン 結合で分子間結合を形成するため、より強固な化学吸着 膜となることから好ましい。また、CFa (CF2) a CH: CH: SICl: (但し式中のnは整数であり、 3~25程度が最も扱いやすい)が、溶剤溶解性、化学 吸着性と発水・防汚性等の機能性との釣合が取れている ため好ましい。さらにまた、フッ化アルキル領部分にエ チレン基やアセチレン基を組み込んでおけば、化学吸着 膜形成後5メガラド程度の電子線照射で架橋できるので さらに化学吸着膜自体の硬度を向上させることも可能で ある。

【0012】本発明に使用できるクロロシラン系界面括 性剤は、上述に例示したように直鎖状だけではなく、フ ッ化アルキル基又は炭化水素基が分岐した形状でも、又 は末端の珪素にフッ化アルキル基もしくは炭化水素基が 置換した形状 (即ちR、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>をフッ化アル 30 キル基又は炭化水素基として一般式R: SICl: 、R sici、Ri Rz Siciz もしくはRi Rz Rz SIC1等)であってもよいが、吸着密度を高めるため には一般には直鎖状が好ましい。さらに、例えば、Si C14, S1HC13, S1H2 C12, C1-(S1 Cl<sub>2</sub>O)。-SiCl<sub>3</sub> (但し式中nは自然数)、S 1 Cla (CH3) 4-a, SiCla (C2 H6) 4-a (但し式中mは1~3の整数)、HSICli (C Ha) a-1、HSiCl1 (C2 Ha) a-1 (但し式中 1は1又は2) 等のようなクロロシリル結合を複数個含 む物質を化学吸着させた後水と反応すると、表面のクロ ロシリル結合が親水性のシラノール結合に変わり、プラ スチック成形品表面が親水性となる。なお、このクロロ シリル基を複数個含む物質の中でも、テトラクロロシラ ン(SiC1。)は反応性が高く分子量も小さいためよ り高密度にシラノール結合を付与できるため好ましい。 このようにして親水性化すると、高分子を含む基体の基 体の酸化処理よりも親水性をより高くすることができ る。この上に例えばフッ化アルキル基を含むクロロシラ

学吸着膜はより高密度化されるため、撥水性、防汚性等の機能がより高められる。

【0013】本発明の乗り物用部品に用いられるプラス チック成形品表面にシロキサン結合を介してフッ化アル キル基を含有する化学吸着膜を形成する方法は、プラス チック成形品表面を酸化処理して親水性にする工程と、 酸化処理した表面を非水系の有機溶媒に浸液等により接 触させて、基材の表面にクロロシラン系界面活性剤を化 学吸着させ、シロキサン結合を介してフッ化アルキル基 を含有する化学吸着膜を形成する工程を含むことが好ま しい。

【0014】プラスチック成形品表面を酸化処理する方法としては、例えば酸素プラズマ処理、コロナ処理、もしくは濃硫酸と重クロム酸カリウムの混合溶液に浸漬する方法(クロム混酸液処理)等通常の手法が適用される。

[0015] 本発明の乗り物用部品に用いるプラスチック成形品表面に化学吸着膜を形成する時に用いる非水系溶媒は、化学吸着膜を形成するプラスチック成形品を溶解せず、かつクロロシラン系界面活性剤と反応する活性水素を持たない有機溶媒であればよい。その例として何えば1,1-ジクロロ,1-フルオロエタン、1,1-ジクロロ,2、2、2-トリフルオロエタン、1,1-ジクロロ,2、2、3-ペンタフルオロプロパン等のフッ素系溶媒、例えばヘキサン、オクタン、ヘキサデカン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、例えばジプチルエーテル、ジベンジルエーテル、作酸イソプロピル、酢酸アミル等エステル系溶媒の何れかが好ましい。

[0016] また、本発明の自動車部品に用いられるプラスチック成形品表面に形成される化学吸着膜は、単分子化学吸着膜一層だけでも充分に機能が発揮される。単分子化学吸着膜を一層だけ形成するには、クロロシラン系界面活性剤又はクロロシリル基を複数個含む物質を化学吸着した後、水分に接触させないで非水系の溶剤で洗浄するだけでよく、特別な工程を要しなく簡便に行える。また、化学吸着膜は単分子膜が累積していても良いこと勿論である。このように、化学吸着膜が単分子膜を形成すると、付与された機能性を示す基が配向し、密度も向上するためより高機能を発揮できる。

【0017)次に具体的実施例を用いて本発明を説明す る。

### 【0018】実施例1

り高密度にシラノール結合を付与できるため好ましい。 オートパイのプロテクター用ABS樹脂成形品を、UV このようにして親水性化すると、高分子を含む基体の基 ドライ・ストリッパー中で10分間、酸素プラズマ処理 体の酸化処理よりも親水性をより高くすることができ して(酸素流量:11/min)表面を酸化処理した る。この上に例えばフッ化アルキル基を含むクロロシラ 後、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランの10 ン系界面活性剤を化学吸着でき、このようにして得た化 50 -2 mol/1シクロヘキサン溶液に室温、窒素雰囲気下で 5

60分間浸漬し、引き続いて未反応のヘプタデカフルオロデシルトリクロロシランをシクロヘキサンで洗浄して、しかる後純水で洗浄し、フッ化アルキル基を含むシロキサン結合を介した化学吸着単分子膜をABS樹脂成形品表面に形成した。

#### 【0019】 実施例2

実施例1のオートパイのプロテクター用ABS樹脂成形品をランプカバーレンズ用メタクリル樹脂成形品に、シクロヘキサンを1,1-ジクロロ,1-フルオロエタンに代えて実施例1と同様の実験をした。

#### 【0020】実施例3

実施例1のオートパイのプロテクター用ABS樹脂成形品をパンパー用ウレタン成形品に代え、酸素プラズマ処理した後、まず1wt%のテトラクロロシラン溶液(溶媒:1,1-ジクロロ,1-フルオロエタン)に窒素雰囲気下室温で60分間浸漬し、引き続いて未反応のテトラクロロシランを1,1-ジクロロ,1-フルオロエタンで洗浄して、しかる後純水で洗浄し、乾燥した試料を用いてシクロヘキサンを1,1-ジクロロ,1-フルオロエタンに代えて、実施例1と同様の実験をした。

【0021】実施例1~3の成形品を実際の乗り物に組み込んで1ヶ月間屋外に放置した。比較例として、化学吸着膜を形成していない成形品を使用した。1ヶ月後、両者の汚れぐあいを比べてみた。

【0022】比較例では、土ぼこりが成形品の表面にこびりついており、しかも水をかけただけでは、汚れは落ちなかった。それに対して、実施例では、ほとんど汚れていなかった。また、少しの汚れていた部分も水をかけただけで、もとの輝きを取り戻した。

【0023】以上の結果から明らかなように、比較例の 30 乗り物用部品では、プラスチック成形品部分の撥水性・ 防汚性が悪いので汚れがひどかったが、本発明の乗り物 用部品ではほとんど汚れがつかなかった。

【0024】本発明は、一例として下配のような乗り物部品に使用できる。

- (1) ABS樹脂: ランプカパー、インストルメントパネル、内装部品、オートパイのプロテクター
- (2) セルロースプラスチック:自動車のマーク、ハンドル
- (3) FRP (繊維強化樹脂):外板パンパー、エンジン 40 カパー
- (4) フェノール樹脂: プレーキ
- (5) ポリアセタール: ワイパーギヤ、ガスパルプ、キャ プレター部品
- (6) ポリアミド:ラジエータファン

6

- (7) ポリアリレート:方向指示レンズ、計器板レンズ、 リレーハウジング
- (8) ポリプチレンテレフタレート: リヤエンド、フロントフェンダ
- (9) ポリアミノピスマレイミド:エンジン部品、ギヤボックス、ホイール、サスペンジョンドライブシステム
- (10)メタクリル樹脂はランプカパーレンズ、計器板とカパー、センターマーク
- (11)ポリプロピレンはパンパー
- 10 (12)ポリフェニレンオキシド:ラジエーターグリル、ホ イールキャップ
  - (13)ポリウレタン:パンパー、フェンダー、インストル メントパネル、ファン
  - (14)不飽和ポリエステル樹脂:ボディ、燃料タンク、ヒーターハウジング、計器板

その他上記以外の各種の部品にも適用できる。

【0025】以上のように本発明の乗り物用は、プラスチック成形品表面にシロキサン結合を介してフッ化アルキル基を含有する化学吸着膜が設けられたものを用いることにより、従来のものに比べて、防汚性が著しく優れている。

【0026】また、本発明の乗り物用部品は汎用樹脂を用いるので、フッ素樹脂を用いるよりも安価にできる。また、分子1層のコーティングが可能なので、透明性を要求されるところにも用いることができる。このように本発明は工業的価値の大なるものである。

#### [0027]

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、プラスチック成形品基材表面にシロキサン結合を介してフッ化アルキル基を含有する化学吸着膜が設けられているので、防汚性に優れ、かつプラスチック基材の機械的強度などの特性をそのまま生かすことができ、しかも安価なプラスチック成形品を用いた乗り物用部品とすることができる。

【0028】また、化学吸着膜は単分子膜であるという本発明の好ましい構成によれば、均一な厚さの薄い膜とすることができるので、透明性に優れ、基材の美観を損ねることがない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の乗り物用部品に用いるプラスチック 成形品の断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1…プラスチック成形品
- 2…シロキサン結合
- 3…化学吸着膜



